

51

Int. Cl.: C 08 g. 31/34

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b5. 31/34

10

# Offenlegungsschrift 2 008 427

11

21

Aktenzeichen: P 20 08 427.9

22

Anmeldetag: 24. Februar 1970

43

Offenlegungstag: 10. September 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

4. März 1969

4. März 1969

33

Land:

Tschechoslowakei

31

Aktenzeichen:

1564-69

1565-69

54

Bezeichnung:

Verfahren zur katalytischen Vernetzung von Polysiloxanen

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Ceskoslovenská akademie věd, Prag

Vertreter:

Karstedt, Dipl.-Ing. Dr. Eberhard, Patentanwalt, 4200 Oberhausen

72

Als Erfinder benannt:

Bazant, Dr. Sc. Vladimír; Capka, Dipl.-Ing. Martin;  
Chvalovský, Dipl.-Ing. Dr. Sc. Václav; Prag;  
Cermák, Dipl.-Ing. Jiri; Dvorák, Dipl.-Ing. Mojmír;  
Pardubice (Tschechoslowakei)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

INT 2 008 427

In der Erfindung wird zur räumlichen Vernetzung der Polysiloxanketten die Addition der Si - H Bindung auf eine olefinische Bindung verwendet, die bisher lediglich zur Zubereitung einfacher Alkylsiloxane angewendet wurde.



Der Anwendung dieser Methode für die Zubereitung von Polysiloxanpolymeren stand bisher die geringe Beständigkeit gegenüber den Katalysatorgiften der bisher eingesetzten Katalysatoren im Wege, z. B. der Hexachloroplatin(IV)-säure (USA Patent Nr. 2.823.218) oder des Platins auf  $\gamma$ -Alumina (USA Patent Nr. 2.851.473) oder des Platins auf Asbest (USA Patent Nr. 2.632.013).

In der gegenständlichen Erfindung wird eine Reihe von Katalysatoren beschrieben, die billiger als Hexachloroplatin(IV)-säure oder Platin sind und eine höhere Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von Katalysatorgiften aufweisen. Überdies wirken die vorerwähnten Substanzen als homogene Katalysatoren und scheiden kein Metall ab, was eine Verbesserung der Elektroisoliereigenschaften der Polymeren zur Folge hat. Für die Verwirklichung der gewünschten Vernetzung wurden derartige Komponenten verwendet, in welchen sowohl die Si-H Bindung, als auch die ungesättigte Kohlenstoff enthaltende Gruppe bereits einen Bestandteil des Polysiloxans bildet. Durch die gegenseitige Reaktion der Si-H Bindung und der ungesättigten Gruppe entsteht somit ein räumlich vernetzter Polysiloxanblock, in welchem die linearen Polysiloxanketten durch Siloxanbrücken verbunden sind.

intervalls ausgehärtet. Als geeignete Katalysatoren bewährten sich gemäß dieser Erfindung einfache Komplexverbindungen der VIII. Gruppe. Mit Erfolg wurden  $\text{CoH}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{RuCl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_4\text{BNa}$ ,  $\text{NiBr}_2 ((\text{PPh}_3)_2 + (\text{i-Bu})_3\text{Al})$  und  $\text{H}(\text{CO})\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3$  verwendet, wobei Ph ein Phenyl bedeutet. Die Konzentration dieser Katalysatoren kann im Bereich zwischen 0,001 - 5 Gew. % (bezogen auf das Gewicht des Gemisches der beiden Polysiloxane) schwanken. Bei einigen Katalysatoren zeigten sich Vorteile bei ihrer Anwendung in gelöster Form und dies in einem organischen Lösungsmittel. Die Wirksamkeit einiger typischer Katalysatoren ergibt sich aus den nachfolgenden Beispielen.

Die entstehenden hochmolekularen Produkte stellen räumlich vernetzte Siloxane mit spezifischen Eigenschaften dar, die durch die Auswahl der Ausgangssubstanzen und durch unterschiedliche Bedingungen des Härtingsprozesses modifiziert werden können. Zu ihrer Zubereitung können derzeit schon im Industriemaßstab hergestellte Methylvinylpolysiloxane und als Härtemittel gleichfalls im Großen erzeugte Methylhydropolysiloxane verwendet werden. Die Vernetzung kann mit oder ohne Umrührung, in einer inerten Atmosphäre oder in Luft und bei atmosphärischem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Die im weiteren angeführten Beispiele geben das Vernetzungsverfahren gemäß dieser Erfindung wieder, ohne aber deren Gültigkeit darauf begrenzen oder einschränken zu wollen.

Beispiel 3

Es wurde das Beispiel 1 mit dem Unterschied wiederholt, daß anstelle der 500 Teile des Methylhydropolysiloxans und der 500 Teile des Methylhydropolysiloxans 50 Teile des Methylvinylpolysiloxans und 500 Teile des Methylhydropolysiloxans verwendet wurden. Nach einstündiger Erhitzung gewinnt man ein Polysiloxanelastomer.

Beispiel 4

500 Teile eines Methylvinylpolysiloxans und 200 Teile eines Methylhydropolysiloxans wurden mit einer Lösung von 0,01 Teilen tris(Triphenylphosphino)chlorrhodium in 10 Teilen Methylenchlorid vermischt. Nach dreistündiger Erhitzung bei der Temperatur von 145°C gewinnt man ein Polysiloxangel.

Beispiel 5

500 Teile eines Methylvinylpolysiloxans und 50 Teile eines Methylhydropolysiloxans wurden mit 5 Teilen bis (Triphenylphosphino)-dichlornickel und 1 Teil Triisobutylaluminium in 20 Teilen Methylenchlorid vermischt. Das Gemisch wurde auf 150°C erhitzt; nach 4 Stunden gewinnt man ein grünlich gefärbtes Polysiloxangel.

Beispiel 6

500 Teile eines Methylvinylpolysiloxans und 50 Teile 1,1,3,3,4,5-Hexamethyltrisiloxan wurden mit 1 Teil tris(Triphenylphosphino)-chlorrhodium vermischt. Eine 24 stündige Erwärmung auf 50°C führt zur Bildung eines transparenten Polysiloxangels.

#### Beispiel 10

Es wurde der im Beispiel 9 beschriebene Vorgang mit dem Unterschied wiederholt, daß anstelle der 75 Teile Isopren 75 Teile Vinylazetylen verwendet wurden. Man gewinnt ein Polysiloxangel mit ähnlichen Eigenschaften wie im Beispiel 9.

#### Beispiel 11

In eine dickwandige Ampulle wurden unter Stickstoff 500 Teile eines Methylhydropolysiloxans und 30 Teile Isopren mit 5 Teilen bis(Triphenylphosphino)dichlornickel und 1 Teil Triisobutylaluminium eingefüllt. Die zugeschmolzene Ampulle wurde für 4 Stunden bei einer Temperatur von 140°C temperiert; nach Ablauf dieses Zeitraumes entsteht ein gelartiges Polysiloxanprodukt.

#### Beispiel 12

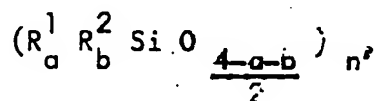
Es wurde das Beispiel 11 mit dem Unterschied wiederholt, daß anstelle der 5 Teile bis(Triphenylphosphino)dichlornickel und 1 Teil Triisobutylaluminium 5 Teile bis(Triphenylphosphino)dichlorokobalt und 1 Teil Natriumborohydrid verwendet wurden. Man gewinnt ein Polysiloxan mit ähnlichen Eigenschaften wie im Beispiel 11.

#### Beispiel 13

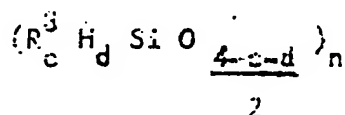
400 Teile eines Methylhydropolysiloxans und 25 Teile 2,4-Toluoldiisozyanat wurden mit 0.5 Teilen tris(Triphenylphosphino)chlorrhodium in 20 Teilen Benzol im Laufe von 2 Stunden bei 130°C gehärtet. Es entsteht ein milchig verfärbtes elastisches Polysiloxangel.

P A T E N T A N S F R U C H :

Verfahren zur katalytischen Vernetzung von Polysiloxanen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus einer organischen oder siliziumorganischen Verbindung, welche zwei oder mehr olefinische, azetylenische oder Isozyanat-Gruppen enthält, z. B. aus einem Polysiloxan der allgemeinen Formel



in welcher  $R^1$  ein organisches Radikal und  $R^2$  ein organisches, eine Doppelbindung enthaltendes Radikal ist und wo weiter das Verhältnis  $a : b$  zwischen 1 : 1 bis 500 : 1 liegt und  $n \geq 2$  ist, und aus einem Di- oder Polysiloxan, welches 2 oder mehr Si-H Bindungen enthält und der allgemeinen Formel



entspricht, in welcher  $R^3$  ein organisches Radikal ist und in welcher das Verhältnis  $c : d$  zwischen 1 : 1 bis 400 : 1 liegt und  $n \geq 2$  ist, gegebenenfalls ein Gemisch aus Kopolymeren dieser Polysiloxane, thermisch in Anwesenheit von Katalysatoren - von Verbindungen der Formel  $CoH(CO)_4$ ,  $Fe(CO)_5$ ,  $RhCl(PPh_3)_3$ ,  $RuCl(H)(PPh_3)_3$ ,  $H(CO)Rh(PPh_3)_3$ ,  $Co(PPh_3)_3Cl_2 + H_2Bnd$  und  $NiBr_2(PPh_3)_3 + (n-Bu)_2Al-$  oder in Anwesenheit von Lösungen oder Gemischen dieser Verbindungen ausgeführtes wird.

Patentamt

## STN Karlsruhe

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN  
ACCESSION NUMBER: 1970-65891R [37] WPIDS  
TITLE: Polysiloxane catalytic cross-linking compsns.  
DERWENT CLASS: A27 A82  
PATENT ASSIGNEE(S): (CESK) CESKOSLOVENSKA AKADEMIE V  
COUNTRY COUNT: 5  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 2008427	A		(197037)*				<--
FR 2037512	A		(197110)				
DD 80553	A		(197123)				
GB 1279045	A		(197225)				
CS 6901565	A	19750610	(197534)				

PRIORITY APPLN. INFO: CS 1969-1564 19690304; CS 1969-1565  
19690304

INT. PATENT CLASSIF.: C08G031-34

## BASIC ABSTRACT:

DE 2008427 A UPAB: 19930831

Polysiloxane catalytic cross-linking compns. Mixtures of (1) organo(silicon)cpds. with two (or more) ethylenic/acetylenic bonds or isocyanate gps. and (2) di-(poly-)siloxanes with two (or more) Si-H gps. can be heat-hardened in the presence of (3) catalysts. (1) Formula:  $(R_1aR_2bSiO_4-a-b/2)n_1$  (where  $R_1$  is organic radical;  $R_2$  is ethylenic bond contg. radical;  $a:b$  (ratio) = (range) 1:1 - 1:300; (2) formula:  $(R_3cHdSiO_4-c-d/2)n$  (where  $R_3$  is organic radical;  $c:d = 1:1-1:400$ ;  $n$  (and  $n_1 \geq 2$ .) (3) is  $CoH(CO)_4$ ;  $Fe(CO)_5$ ;  $RhCl(PPh_3)_3$ ;  $RuCl(H)(PPh_3)_3$ ;  $H(CO)Rh(PPh_3)_3$ ;  $Co(PPh_3)_3Cl_2 + H_4Bna$ ;  $NiBr_2(PPh_3)_3 + (i-Bu)_3Al$ , or mixtures.

For use in lacquers; synthetic rubbers.

FILE SEGMENT: CPI  
FIELD AVAILABILITY: AB  
MANUAL CODES: CPI: A06-A00B; A08-C

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**